



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07D 311/92, 311/78, C08K 5/15, G02B 5/23</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/15518</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. April 1999 (01.04.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/02820</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 22. September 1998 (22.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 705.1 22. September 1997 (22.09.97) DE 198 18 684.3 27. April 1998 (27.04.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): OPTIS-CHE WERKE G. RODENSTOCK [DE/DE]; Isartalstrasse 43, D-80469 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MELZIG, Manfred [DE/DE]; Sonnenstrasse 20, D-82234 Weßling (DE). MANN, Claudia [DE/DE]; Volkartstrasse 21, D-80634 München (DE). WEIGAND, Udo [DE/DE]; Menzinger Strasse 21, D-80638 München (DE).</p> <p>(74) Anwalt: MÜNICH, Wilhelm; Kanzlei Dr. Münich & Kollegen, Wilhelm-Mayr-Strasse 11, D-80689 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PHOTOCHROMIC NAPHTHOPYRANE COLORANTS, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF, PHOTOCHROMIC OBJECT</p> <p>(54) Bezeichnung: PHOTOCHROME NAPHTHOPYRAN-FARBSTOFFE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, IHRE VERWENDUNG SOWIE EIN PHOTOCHROMER GEGENSTAND</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to photochromic naphthopyrane colorants with various substituents whose properties can be determined by targeted selection of said substituents. This can influence migration and absorption behaviour in addition to brightening speed and kinetics. The inventive compounds brighten and darken well and have a very good life duration. The invention is characterized in that it provides a considerably improved method with respect to prior art in addition to having a surprising effect on certain compound properties. The compounds disclosed can be used in all kinds of plastics. The invention also relates to a photochromic object, comprising one or several photochromic naphthopyrane colorants in addition to at least one polymer material, whereby the photochromic object can be produced by mass coloration or surface coloration.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Beschrieben werden photochrome Naphthopyran-Farbstoffe mit verschiedenen Substituenten, deren Eigenschaften durch gezielte Auswahl der Substituenten eingestellt werden können. Hierdurch können das Migrationsverhalten, das Absorptionsverhalten und die Aufhellgeschwindigkeit und -kinetik beeinflußt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen eine gute Eindunkelung und Aufhellung bei einer sehr guten Lebensdauer. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß neben der überraschenden Einflußnahme auf bestimmte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen ein gegenüber dem Stand der Technik wesentlich verbessertes Verfahren zur Verfügung gestellt wird. Die beschriebenen Verbindungen sind in Kunststoffen aller Art einsetzbar. Gegenstand der Erfindung ist auch ein photochromer Gegenstand, umfassend ein oder mehrere photochrome Naphthopyran-Farbstoffe sowie mindestens ein Polymermaterial, wobei der photochrome Gegenstand durch Massefärbung oder Oberflächenfärbung herstellbar ist.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung,
ihre Verwendung sowie ein photochromer Gegenstand

BESCHREIBUNG

Die Erfindung bezieht sich auf photochrome Verbindungen, nämlich indenoanellierte Naphthopyran-Farbstoffe mit unterschiedlichen Substituenten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung sowie einen photochromen Gegenstand, der die photochromen Naphthopyran-Farbstoffe umfaßt.

Es sind verschiedene Farbstoffklassen bekannt, die bei Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen, insbesondere Sonnenlicht, reversibel ihre Farbe wechseln. Dies rührt daher, daß diese Farbstoffmoleküle durch Energiezufuhr in Form von Licht in einen angeregten Zustand übergehen, den sie bei Unterbrechung der Energiezufuhr wieder verlassen und in ihren Ausgangszustand zurückkehren. Zu diesen photochromen Farbstoffen gehören beispielsweise die Naphthopyrane, die im Stand der Technik mit verschiedenen Substituenten bereits beschrieben wurden.

10 Stand der Technik

Pyrane, speziell Naphthopyrane und von diesen abgeleitete größere Ringsysteme, sind die derzeit am meisten bearbeitete Klasse photochromer Verbindungen. Obwohl bereits im Jahr 1966 erstmals zum Patent angemeldet (US 3.567.605), konnten erst in den 90er Jahren Verbindungen entwickelt werden, die für den Einsatz in Brillengläsern geeignet erschienen. Eine einsetzbare Verbindungsklasse von Pyranen sind zum Beispiel die 2,2-Diaryl-2H-naphtho[1,2-b]pyrane, die in angeregter Form verschiedene Färbungen, wie gelb, orange oder rotorange, zeigen. Als weitere Verbindungsklasse photochromer Verbindungen sind die indenoannellierten Naphthopyrane von Interesse, die aufgrund ihres größeren Ringsystems längerwellig absorbieren. Es sind von den 2,2-Diaryl-2H-naphtho[1,2-b]pyranen abgeleitete Systeme, die durch Anellierung an der f-Seite aus den jeweiligen Naphthopyransystemen hervorgehen.

Beispielsweise beschreiben die WO 96/14596 bzw. die US 5.645.767 Indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran-Systeme, diese photochromen Farbstoffe enthalten die Zusammensetzungen, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Die in diesen Druckschriften beschriebenen Naphthopyran-Systeme sollen dahingehend modifiziert werden, daß sie eine schnellere Aufhellung als bisher bekannte 2H-Naphthopyrane erzielen. Zur Lösung sind beispielhaft als Reste R in Position 13 nur Wasserstoff und Alkylgruppen beschrieben.

- Die in der WO 96/14596 für B und B' beanspruchte, sehr umfangreiche Substituentenliste an den Aryl- oder Heteroarylgruppen führt neben Amino, Mono- und Di-(C₁-C₆)-Alkylaminogruppen, Piperidin, Morpholin und Pyrrol auf, wobei
- 5 hierzu Einzelheiten fehlen.

- Die oben beschriebenen Verbindungen können jedoch Fulvene bilden, die bei α -Wasserstoff tragenden Alkylgruppen unter Wasserabspaltung entstehen. Diese tieffarbigten Zerstörungsprodukte werden u.a. beim Lebensdauertest
- 10 (Xenonlicht) gebildet. Darüber hinaus können diese photochromen Farbstoffe mit den in der WO 96/14596 bzw. der US 5.645.767 beanspruchten Substituenten nur den kürzerwelligen Teil des Spektrums abdecken, wobei der Farbeindruck orange bis blau/grau ist (siehe zum Beispiel Beschreibung der WO 96/14596, S. 2, Z. 24/25).

- 15 Ferner werden im Herstellungsverfahren nach diesen Druckschriften zum Teil sehr aggressive Reaktionsbedingungen eingesetzt, beispielsweise erfolgt ein einstündiges Erhitzen mit konzentrierter Phosphorsäure bei Temperaturen von 160 bis 220°C (vergleiche Reaktion (5): Cyclisierung von D zu E). Dadurch
- 20 sind Substituenten mit empfindlicheren Gruppierungen nicht einsetzbar, da diese unter derartigen Bedingungen oxidiert oder abgebaut werden würden. Auf dem in der WO 96/14596 bzw. der US 5.645.767 beschriebenen Syntheseweg, nämlich Schließung des 6-Rings vor dem 5-Ring, sind darüber hinaus bestimmte Verbindungen überhaupt nicht oder nur schwer darstellbar.

- 25 Zudem sind die oben beschriebenen Verbindungen mit Nachteilen verbunden, da die im Handel erhältlichen Gläser mit Verbindungen aus dem Stand der Technik den Brillenträger beeinträchtigen, weil unter bestimmten Bedingungen starke Farbverfälschungen auftreten. Bei großer Kälte und intensiver UV-
- 30 Bestrahlung, wie dies zum Beispiel beim Gletscher-Skilaufen der Fall ist, wird im Bereich 380-620 nm mindestens 90% des einfallenden Lichts absorbiert. Da die Absorption zu größeren Wellenlängen hin (roter Spektralbereich)

steil abfällt, sieht der Brillenträger die Umgebung stark rotbetont (sogenannter „blutroter Schn“).

Hintergrund der Erfindung

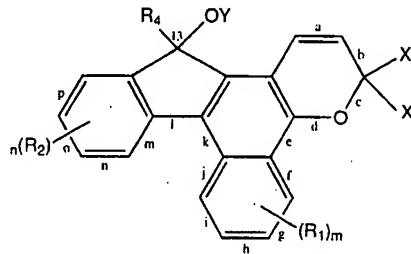
- 5
- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und photochrome Verbindungen bereitzustellen, die verbesserte Eigenschaften gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Strukturen besitzen und in der lichtangeregten Form
- 10 gegenüber vergleichbaren Verbindungen aus dem Stand der Technik eine bathochrom verschobene langstwellige Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums aufweisen. Demnach sollten Verbindungen gefunden werden, deren Absorptionsmaximum im Sichtbaren gegenüber den bekannten Verbindungen nochmals rund 100 nm bathochrom verschoben ist. Zusätzlich
- 15 sollte die langstwellige Absorptionsbande, d.h. die Absorptionsbande zwischen dem roten bzw. infraroten Teil des Lichtspektrums und dem „Absorptionsloch“ - der Stelle geringster Absorption im Bereich 400-500 nm - möglichst breit sein. Ein weiteres Ziel waren daher Verbindungen mit einem Absorptionsverhalten, das bei tiefer Eindunkelung (Transmission bei $\lambda_{\max} <$
- 20 10%) bei 700 nm noch mindestens 50% und bei 750 nm noch mindestens 10% Absorption bietet.

- Darüber hinaus sollten die bevorzugten Verbindungen keine ausgeprägte basische Funktion besitzen, da diese erfahrungsgemäß sowohl bei der Herstellung von photochromen Kunststoffgläsern im Massgefärbungsverfahren
- 25 leicht Protonen addieren und Farbabweichungen ergeben als auch im Dauergebrauch unter Lichteinwirkung zu Nebenreaktionen neigen, die zu einem Verlust der photochromen Reaktion führen.

- 30 Ferner sollte das Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen gegenüber herkömmlichen Verfahren verbessert werden, wobei einfache Verfah-

rensführung, schon nde Reaktionsbedingungen und gute Ausbeuten im Vordergrund stehen sollten.

- Die oben erläuterte Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch die photochromen Naphthopyran-Farbstoffe mit der allgemeinen Strukturformel (I)



Formel (I)

wobei

- 10 R_1 und R_2

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus

der Gruppe f, bestehend aus (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, Chloro und Fluoro;

- 15 oder

der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, (C_5-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, Dialkyl- (C_1-C_6) -amino, Dicyclohexylamino, Diphenylamino, Piperidyl, Morpholinyl und Pyridyl, wobei m, n = 0, 1 oder 2 sind;

oder

- 20 zwei R_1 und/oder zwei R_2 bilden zusammen, unabhängig voneinander, einen carbo- oder heterocyclischen Ring, ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Furan und Thiophen;

R_4

- 25 ausgewählt ist aus

der Gruppe g, bestehend aus Wasserstoff, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₅-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₆)-Acyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenyl, Benzyl, monosubstituiertem Phenyl, monosubstituiertem Benzyl, wobei die Arylsubstituenten (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₁-C₆)-Alkoxy sind;

5 oder aus

monochlor- oder monofluorsubstituiertem Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Benzofuranyl, Thienyl, Benzothienyl, Dibenzofuranyl, Dibenzothienyl, Carbazolyl, oder Indolyl, jeweils unsubstituiert oder monosubstituiert, wobei
10 die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Chloro, Fluoro, (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₁-C₆)-Alkoxy;

oder aus

di- oder trisubstituiertem Phenyl, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Chloro, Fluoro, (C₁-C₆)-
15 Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)- ω -Phenylalkyl und (C₁-C₆)- ω -Phenoxyalkyl, wobei der ω -ständige Phenylring wiederum den X-, X'- oder R₄-Rest eines weiteren photochromen Pyransystems darstellen kann;

20 X und X'

unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe z, bestehend aus a) und b) mit

a) den un-, mono-, di- und trisubstituierten Arylgruppen Phenyl und
25 Naphthyl; und

b) den un-, mono-, di- und trisubstituierten heterocyclischen Gruppen Pyridyl, Furanyl, Benzofuran-2-yl, Benzofuran-3-yl, Thienyl, Benzothien-2-yl und Benzothien-3-yl,

30

und die Substituenten in a) und b) ausgewählt sind aus

der Gruppe h, bestehend aus Hydroxy, Amino, Mono-(C₁-C₆)-alkyl-amino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, Piperidino, Morpholino, Pyrrol, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Chloralkyl, (C₁-C₆)-Fluoralkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Chloro und Fluoro; oder

5

der Gruppe a, bestehend aus nichtbasischen Aminen, wie unsubstituiertem oder substituiertem Diarylamino, Pyrazol, Imidazol, Indol, Pyridin, Pyrazolin, Imidazolin, Pyrrolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Phenazin, Acridin oder Carbazol, wobei die Substituenten an den nichtbasischen Aminen ausgewählt sind aus (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Phenyl, Fluoro, Chloro und Bromo;

10

oder ausgewählt sind aus

c) (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Chloralkyl, (C₁-C₆)-Fluoralkyl, Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₃-C₆)-cycloalkyl, Chlor-(C₃-C₆)-cycloalkyl und Fluor-(C₃-C₆)-cycloalkyl;

15

oder

X und X' bilden mit dem Kohlenstoffatom der Verknüpfungsstelle mit dem Pyran einen gesättigten C₅-C₁₀ monocyclischen, C₇-C₁₂ bicyclischen oder C₇-C₁₂ tricyclischen Kohlenwasserstoffring oder ein Fluoren-9-yliden;

20

oder

entweder X oder X' ist mono- oder disubstituiertes Phenyl, das in para-Stellung zur Verknüpfung mit -Phenyl, -(CH₂)_p-Phenyl oder -O-(CH₂)_p-O-Phenyl substituiert ist (p = 1, 2, 3, ..., 6), wobei der zweite Phenylring zu einem zweiten – nicht notwendigerweise identischen – photochromen Pyran gehört;

25

und

30 Y

ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Acyl, unsubstituiertem Benzoyl, unsubstituiertem Naph-

thoyl, monosubstituiertem Benzoyl und monosubstituiertem Naphthoyl, wobei die Arylsubstituenten (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₁-C₆)-Alkoxy sind;

5 mit der Maßgabe, daß R₁ und R₂ nicht aus der Gruppe f sind, wenn R₄ aus der Gruppe g und X und X' aus der Gruppe z sind, für den Fall, daß die Reste der Gruppe z unsubstituiert oder die Substituenten aus der Gruppe h sind.

Überschneidungen zum nächsten Stand der Technik (WO 96/14596 bzw. US
10 5.645.767) bezüglich der Substituenten sind damit durch einen Disclaimer ausgeschlossen.

Nach einer erfindungsgemäßen Variante können die Heterocyclen in der Gruppe R₄ in den photochromen Naphthopyran-Farbstoffen über den Carbocyclus mit dem Naphthopyransystem verbunden sein, was jedoch nicht
15 zwingend notwendig ist, um die mit der Erfindung erzielbaren Eigenschaften zu erreichen.

Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform sind photochrome indeno-
20 annellierte Naphthopyrane mit den oben gezeigten allgemeinen chemischen Strukturformeln bevorzugt, wobei R₁, R₂, R₄ und Y wie oben definiert sind und X und X' ausgewählt sind aus der oben definierten Gruppe z, mit der Maßgabe, daß R₁ und R₂ nicht aus der Gruppe f sind, wenn R₄ aus der Gruppe g und X und X' aus der Gruppe z sind, für den Fall, daß die Reste der Gruppe z unsubstituiert oder die Substituenten aus der Gruppe h sind.
25

Erfindungsgemäß kann R₄ vorzugsweise auch aus der Gruppe, bestehend aus zumindest in ortho-Position substituierten Phenylresten, 1- oder 2-Naphthyl, 9-Phenanthryl, Pyrenyl und Heteroaromaten, wie Benzofuranyl, Benzo-
30 thienyl, Chinolyl oder Isochinolyl ausgewählt sein.

In den photochromen Naphthopyran-Farbstoffen ist es bevorzugt, daß zwei R₁ und/oder zwei R₂ unabhängig voneinander einen carbo- oder heterocy-

clischen Ring, ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Furan und Thiophen bilden.

- 5 Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können in den Naphtho-
pyran-Farbstoffen mindestens ein X oder X' einen zumindest mit einem nicht-
basischen Amin aus der Gruppe a substituierten oben definierten Rest aus
der Gruppe z darstellen. X und X' können die gleichen Reste aus der Gruppe z
mit unterschiedlichen Substituenten, beispielsweise aus der Gruppe a, dar-
stellen. Alternativ können die Substituenten an X und X' beide gleich sein. Es
10 ist dann von großem Vorteil, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen kei-
ne basische Funktion im Molekül besitzen, d.h. eine sehr geringe oder keine
Basizität zeigen. Die erfindungsgemäßen nichtbasischen Aminogruppen
umfassen unsubstituiertes oder substituiertes Diarylamino, Pyrazol, Imidazol,
Indol, Pyridin, Pyrazolin, Imidazolin, Pyrrolin, Phenothiazin, Phenoxazin,
15 Phenazin, Acridin, Carbazol oder dergleichen.

- Die nichtbasischen Aminosubstituenten der Gruppe a können generell un-
substituiert oder monosubstituiert vorliegen, wobei die Substituenten aus der
Gruppe, bestehend aus (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Phenyl, Fluoro, Chloro
20 und Bromo, ausgewählt sein können. Dem Fachmann ist im Rahmen der
Erfindung klar, daß jegliche Amine zur Gruppe a gehören, ob diese offene,
d.h. aliphatische Amine, oder auch cyclische Amine sind, solange sie keine
ausgeprägt basische Funktion besitzen.

- 25 Bei Auswahl von nichtbasischen Aminosubstituenten werden im Gegensatz
zu basischen Aminosubstituenten nachteilige Reaktionen bei der Verarbei-
tung der erfindungsgemäßen Farbstoffe und auch beim Langzeiteinsatz unter
Lichteinwirkung generell ausgeschlossen. Die Lebensdauer der photochro-
men Farbstoffe wird somit wesentlich verlängert, es werden keine Protonen
30 addiert, unerwünschte Farbabweichungen aufgrund von Nebenreaktionen er-
folgen nicht. Basische Aminosubstituenten führen zudem häufig zu einer Be-
einträchtigung der Oberflächenbeschaffenheit des Glases bei dessen Her-
stellung mittels Massgefärbung, d.h. es treten aufgrund verminderter Glashaf-

tung sog. Abplatzer auf. Demgegenüber wird bei Vorhandensein nichtbasischer Aminosubstituenten gemäß der vorliegenden Erfindung die Glashaftung bei der Herstellung massegefärbter Gläser nicht vermindert, so daß erheblich weniger Ausschuß in Form derartiger Abplatzer entsteht.

5

In überraschender Weise hat sich gezeigt, daß die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Naphthopyran-Farbstoffe, wie Absorption, Migration und Aufhellgeschwindigkeit durch die Auswahl der Substituenten gezielt eingestellt werden können. Auch das Molekulargewicht des Farbstoffs kann durch Auswahl der Substituenten eingestellt und/oder vervielfacht werden.

10

Zusätzlich können in den erfindungsgemäßen indenoannellierten Naphthopyranen eine oder mehrere Methoxygruppen in 5-, 6-, 7- und/oder 8-Position des Naphthopyranrings, d.h. am Naphthalinring, vorhanden sein. Dies ist eine bathochrom wirkende Gruppierung, die sich additiv auf die bereits vorhandenen bathochrom wirkenden Gruppen auswirkt.

15

Überraschende und unerwartete Eigenschaften zeigen sich insbesondere bei Einführung von Diphenylaminogruppen anstelle von beispielsweise Methoxygruppen bei den indenoannellierten 2,2-Diaryl-2H-naphtho[1,2-b]-pyranen:

20

Bei den unsubstituierten 3,3-Diaryl-3H-naphtho[2,1-b]pyranen, wie sie aus der P 198 20 781.6 bekannt sind, bewirkt der Ersatz einer 4-Methoxygruppe an einem der Phenylringe in 3-Stellung des Naphthopyrans durch eine Diphenylaminogruppe eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um ca. 60 nm.

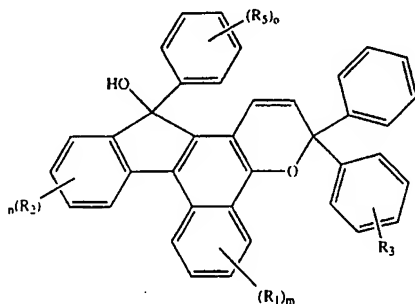
25

Beim Ersatz von 4-Methoxygruppen durch eine Diphenylaminogruppe an den Phenylringen in 2-Stellung der indenoannellierten 2,2-Diaryl-2H-naphtho[1,2-b]-pyranen werden daher grüne Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum um 630 nm erwartet. Die Substitution bewirkt dagegen nur eine bathochrome Verschiebung um knapp 30 nm. Dafür wird die Absorptionsbande wesentlich breiter; sie erfüllt die gestellten Absorptionsbedingungen im roten

30

reich des Sichtbar n. Eine zweite Absorption um 440 nm wird um ca. 60 nm bathochrom verschoben und bildet nunmehr eine Schulter zur Hauptbande.

- Weitere besonders bevorzugte photochrome Naphthopyran-Farbstoffe besitzen
- 5 die nachfolgende chemische Strukturformel (II):



Formel (II)

- wobei R_1 , R_2 , m und n wie oben definiert sind, R_5 die für R_4 = Phenyl definierten
- 10 Substituenten mit $o = 0, 1, 2$ oder 3 darstellt und R_3 ein nichtbasisches Amin aus der oben definierten Gruppe a ist.

- Bevorzugt in Formel (II) ist der nichtbasische Aminosubstituent unsubstituiertes oder substituiertes Diarylamino, wobei zumindest ein Arylring mono-, di- oder
- 15 trisubstituiert sein kann. Als Substituenten kommen hierfür (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) -Alkoxy, Phenyl, Fluoro, Chloro oder Bromo in Frage.

Bevorzugte photochrome Naphthopyran-Farbstoffe der Erfindung sind:

- 1) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3,13-diphenyl-13-hydroxy-benz[p]-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 2) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-benz[p]indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 3) 3-(4-Diphenylaminophenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-benz[p]indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
- 20

- 4) 3-(4-Diphenylaminophenyl)-6-methoxy-3,13-diphenyl-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
- 5) 3-(4-Diphenylaminophenyl)-6-methoxy-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
- 5 6) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
- 7) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(1-naphthyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
- 8) 6,11-Dimethoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
- 10 9) 3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran und
- 10) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(3-methyl-2-thienyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran.

15

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyran-Farbstoffe. Im folgenden wird anhand der Figuren 1 und 2 der Syntheseweg im einzelnen erläutert, wobei auf die dort verwendeten Bezeichnungen Bezug genommen wird.

20

Die als Ausgangsmaterial verwendeten substituierten oder unsubstituierten Benzo- bzw. Naphthophenone A sind entweder im Handel erhältlich oder können durch Friedel-Crafts-Acylierung gemäß Schritt (1) leicht und meist in guten Ausbeuten erhalten werden.

25

In Schritt (2) wird über eine Stobbe-Kondensation mittels Bernsteinsäureester der Halbester B erzeugt. Sofern die beiden über die Ketogruppe verbundenen Ringe nicht identisch sind, entsteht ein Isomerengemisch. Abweichend von der Darstellung in der WO 96/14596 wird erfindungsgemäß mit dem Isomerengemisch weitergearbeitet. Die Trennung der honigartigen, meist nicht kristallisierenden Isomere ist sehr aufwendig, sie kann auf dem erfindungsgemäß gewählten Syntheseweg später sehr einfach durchgeführt werden.

30

Anschließend wird das Halbestergemisch mit wäßrig m Alkali gemäß Schritt (3) zu dem isomeren Gemisch der Disäuren C verseift. Durch Erwärmen mit Acetylchlorid in Schritt (4) wird dann unter Wasserabspaltung das Isomeren-
5 gemisch der cyclischen Anhydride D hergestellt.

Im Schritt (5) wird mit Aluminiumchlorid durch intramolekulare 5-Ring-Cyclisierung das Isomerengemisch E synthetisiert. Diese Verbindungen kristallisieren sehr gut und können in den meisten Fällen dank ihrer unterschiedli-
10 chen Löslichkeit in Benzol leicht in die beiden Isomeren getrennt werden.

Aus dem gewünschten Isomer entsteht unter dem Einfluß von Acetanhydrid durch intramolekulare 6-Ring-Cyclisierung gemäß Schritt (6) der Ester F. Dieser wird anschließend in Schritt (7) alkalisch zum Hydroxy-fluorenon-Derivat G
15 verseift.

Die Umsetzung mit einem 2-Propin-1-ol-derivat (Schritt (8)) führt zu den schwach photochromen, stark dunkelrot gefärbten indenoannellierten Naphthopyranen H. Diese Umsetzung wird hier nicht näher beschrieben, da sie
20 sich in analoger Weise wie bei den 1- oder 2-Naphtholen durchführen läßt. Beispiele hierzu finden sich u.a. in der US 5.066.818, der US 5.238.981 und der EP 0 246 114.

Mit entsprechenden Grignard-Verbindungen entstehen in Schritt (9) die Verbindungen J. Deren freie Hydroxylgruppe kann noch gemäß Schritt (10) zu der
25 Verbindungsklasse K derivatisiert werden.

Der vorgenannte Syntheseweg weist nun gegenüber dem in der WO 96/14596 bzw. der US 5.645.767 empfohlenen Weg verschiedene Vorteile
30 auf:

Zum einen sind verschiedene Verbindungen auf dem in der WO 96/14596 bzw. der US 5.645.767 beschriebenen Weg nicht darstellbar. Der erfindungs-

gemäß beschriebene Weg ist wesentlich schonender, so entfällt beispielsweise das einstündige Erhitzen mit konzentrierter Phosphorsäure auf über 190°C. Dadurch sind als Substituenten R₁ und R₂ auch empfindlichere Gruppierungen einsetzbar. Die Schließung des 5-Ringes vor dem 6-Ring im erfindungsgemäßen Verfahren führt ebenfalls häufig zu Produkten, die auf dem im Stand der Technik genannten Weg – Schließung des 6-Rings vor dem 5-Ring – nicht oder nur schwer darstellbar sind. Zum anderen gibt es selbst bei gleichem Zielprodukt, z.B. bei symmetrischen Benzophenonen als Ausgangsmaterial, nach dem erfindungsgemäß beschriebenen Verfahren weniger Nebenprodukte, bei einfacherer Reinigung und höheren Ausbeuten des photochromen Farbstoffs.

Bevorzugt können die photochromen Naphthopyran-Farbstoffe mehrere photochrome Farbzentren im Molekül enthalten, wobei das weitere photochrome Farbzentrum im kürzeren oder längeren Wellenlängenbereich absorbiert als das bereits vorhandene photochrome Farbzentrum. Beispielsweise kann im erfindungsgemäßen Verfahren das Grignard-Reagenz, mit dem die Umsetzung des Farbstoffs H in Schritt (9) erfolgt, oder das 2-Propin-1-ol-derivat, mit dem die Umsetzung des Farbstoffs G in Schritt (8) erfolgt, jeweils eine photochrome Verbindung enthalten.

Das genaue synthetische Vorgehen ist bei der Darstellung der Beispiele exemplarisch beschrieben.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Naphthopyran-Farbstoffe. Diese können in Kunststoffen jeglicher Art und Form für eine Vielzahl von Einsatzzwecken, für die photochromes Verhalten von Bedeutung ist, Verwendung finden, wie bspw. in Linsen, Schutzgläsern, Visieren von Schutzhelmen, Fenstern, Brillengläsern, Schutzblenden, Abdeckungen, Dächern oder dergleichen.

Ferner b) trifft die Erfindung auch einen photochromen Gegenstand, umfassend u.a. ein oder mehrere erfindungsgemäße photochrome Naphthopyran-Farbstoffe sowie mindestens ein Polymermaterial.

- 5 Beispiele für das im photochromen Gegenstand eingesetzte Polymermaterial sind Poly(C₁-C₁₂-alkylmethacrylate), Poly(oxyalkylendimethacrylate), Poly(alkoxylierte Phenolmethacrylate), Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, Celluloseacetatpropionat, Celluloseacetatbutyrat, Poly(vinylacetat), Poly(vinylalkohol), Poly(vinylchlorid), Poly(vinylidenchlorid), thermoplastische Polycarbonate,
- 10 Polyester, Polyurethane, Poly(ethylenterephthalat), Polystyrol, Poly(α-methylstyrol), Copoly(styrolmethacrylat), Copoly(styrolacrylonitril), Polyvinylbutyral. Ferner können auch Polymere der folgenden Monomere verwendet werden: Polyol(allylcarbonat)monomere, polyfunktionelle Acrylatmonomere, polyfunktionelle Methacrylatmonomere, Diethylenglycoldimethacrylatmonomere,
- 15 re, ethoxylierte Bisphenol-A-dimethacrylatmonomere, Diisopropenylbenzolmonomere, Ethylenglycolbismethacrylatmonomere, Poly(ethylenglycol)-bismethacrylatmonomere, ethoxylierte Phenolmethacrylatmonomere, alkoxylierte Polyalkoholacrylatmonomere und Diallylidenpentaerythritolmonomere.
- 20 Erfindungsgemäß kann das Polymermaterial ein festes oder transparentes Homo- oder Copolymer sein, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylenglycolbismethacrylat), poly(ethoxyliertem Bisphenol-A-dimethacrylat), thermoplastischem Polycarbonat, Poly(vinylacetat), Polyvinylbutyral, Polyurethan oder ein Polymer, ausgewählt aus den
- 25 Bestandteilen der Gruppe, bestehend aus Diethylenglycolbis-(allylcarbonat)monomeren, Diethylenglycoldimethacrylatmonomeren, ethoxylierten Phenolmethacrylatmonomeren, Diisopropenylbenzolmonomeren und ethoxylierten Trimethylolpropantriacrylatmonomeren.
- 30 Nach einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann der photochrome Gegenstand neben einem oder mehreren der oben beschriebenen Polymermaterialien und mindestens einem erfindungsgemäßen photochromen

Naphthopyran-Farbstoff mindestens einen anderen organischen photochromen Farbstoff enthalten. Dieser zusätzliche Farbstoff besitzt bevorzugt zumindest ein aktiviertes Absorptionsmaximum im Bereich von etwa 400 bis 700 nm.

- 5 Der photochrome Gegenstand kann den oder die photochromen Naphthopyran-Farbstoffe in einer Menge von etwa 0,05 bis 2,5 mg pro cm² Polymermaterialoberfläche, in welche der oder die photochromen Farbstoffe eingebettet oder auf die sie aufgebracht sind, aufweisen.
- 10 Die erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyran-Farbstoffe können im allgemeinen durch verschiedene, im Stand der Technik beschriebene Verfahren auf ein Polymermaterial, wie ein organisches Kunststoffmaterial, aufgebracht oder darin eingebettet werden, um zum photochromen Gegenstand der vorliegenden Erfindung zu gelangen. Man unterscheidet sogenannte Massefärbungs- und Oberflächenfärbungs-Verfahren.

- Ein Massefärbungs-Verfahren umfaßt beispielsweise das Auflösen oder Dispergieren der photochromen Verbindung oder Verbindungen in einem Kunststoffmaterial, zum Beispiel durch die Zugabe der photochromen Verbindung(en) zu einem monomeren Material bevor die Polymerisation erfolgt. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines photochromen Gegenstands ist die Durchdringung des oder der Kunststoffmaterialien mit der (den) photochromen Verbindung(en) durch Eintauchen des Kunststoffmaterials in eine heiße Lösung des oder der photochromen Farbstoffe oder beispielsweise auch ein
- 20 Thermotransfervverfahren. Nach einer weiteren Verfahrensvariante kann die photochrome Verbindung in Form einer separaten Schicht zwischen aneinander grenzenden Schichten des Kunststoffmaterials, z.B. als Teil eines polymeren Films, vorgesehen werden. Ferner ist auch ein Aufbringen der photochromen Verbindung(en) als Teil einer auf der Oberfläche des Kunststoffmaterials
 - 25 befindlichen Beschichtung möglich.
 - 30

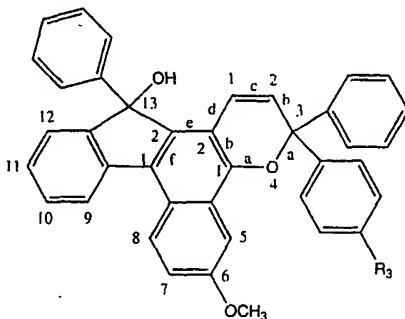
- Der Ausdruck "Durchdringung" soll dabei die Migration einzig der photochromen Verbindung(en) in das Kunststoffmaterial, sei es durch den lösungsmittelunterstützten Transfer der photochromen Verbindung(en) in ein poröses Polymer, Dampfphasentransfer oder andere derartige Oberflächendiffusionsvorgänge, bedeuten. Vorteilhafterweise können die photochromen Gegenstände der Erfindung, wie Brillengläser, nicht nur mittels der üblichen Massgefärbung, sondern in gleicher Weise auch mittels Oberflächenfärbung hergestellt werden, wobei bei der letzteren Variante eine überraschend geringere Migrationsneigung erzielt werden kann. Dies ist vor allem bei nachfolgenden Veredelungsschritten von Vorteil, da - z.B. bei einer Antireflexbeschichtung durch die geringere Rückdiffusion im Vakuum - Schichtablösungen und ähnliche Defekte drastisch verringert werden.

- Insgesamt können beliebig kompatible (in chemischer Hinsicht und farblicher Art und Weise verträgliche) Färbungen, d.h. Farbstoffe, auf das Kunststoffmaterial aufgebracht oder in es eingebettet werden, um sowohl ästhetischen Gesichtspunkten als auch medizinischen oder modischen Aspekten zu genügen. Der oder die spezifisch ausgewählten Farbstoffe können demzufolge, abhängig von den beabsichtigten Wirkungen sowie Anforderungen, variieren.

- Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen sollen anhand einiger Verbindungen erläutert werden, wobei die Erfindung selbstverständlich nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt wird. Die besonderen Eigenschaften der erfindungsgemäß beanspruchten Molekülstrukturen können in Form der nachfolgend erläuterten speziellen Variationen einzeln oder in Kombination vorhanden sein, d.h. die gewünschten Eigenschaften sind entsprechend einstell- und variierbar und können als Einzeleigenschaften oder gleichzeitig vorliegen.

a.) Erfindungsgemäße 2H-Naphthopyrane mit nichtbasischen Aminosubstituenten

- Die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen indenoannelierten 2H-Naphthopyrane, substituiert mit nichtbasischen Aminosubstituenten, zeigen sich bei der Herstellung von photochromen Kunststoffgläsern. Säurespuren, die bei der Hydrolyse des Gießharzes auftreten, attackieren diese Aminoverbindungen nicht. Ebenso weisen die Verbindungen eine im Vergleich deutlich bessere Lebensdauer auf als die aus dem Stand der Technik bekannten basischen Aminoverbindungen. Ein weiterer Vorteil bei vorliegen nichtbasischer Aminoverbindungen ist, wie bereits beschrieben, daß die Glashaftung nicht verringert wird, so daß eine Beeinträchtigung der Oberflächenbeschaffenheit, beispielsweise durch sog. Abplatzer, nicht auftritt.
- Mittels Massenfärbung wurden Kunststoffgläser hergestellt, die jeweils eine Menge von 500 ppm einer erfindungsgemäßen Verbindung und einer Verbindung aus dem Stand der Technik enthielten. Die Verbindungen hatten die folgenden Strukturen:



20

Substituent	Beispiel	Stand der Technik
$R_3 = -OCH_3$	5	Ja
$-NPh_2$	10	Nein

- Von den beiden Verbindungen wurden Absorptionsspektren unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Die Absorptionsspektren sind in Figur 3 abgebildet. Figur 3 zeigt einen Vergleich der Absorptionsbanden im Sichtbaren zwischen der Verbindung aus dem Stand der Technik und der erfindungsgemäßen Verbindung. Die Verbindungen in Figur 3 sind 13-Hydroxy-6-methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3,13-diphenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran und 13-Hydroxy-6-methoxy-3-(4-diphenylaminophenyl)-3,13-diphenyl-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran.
- 10 Hierdurch wird belegt, daß die Verbindungen ein bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum im Sichtbaren besitzen und hierdurch ausgezeichnete Absorptionseigenschaften zeigen. Die längstwellige Absorptionsbande, d.h. die Absorptionsbande zwischen dem roten bzw. infraroten Teil des Lichtspektrums und dem „Absorptionsloch“ - der Stelle geringster Absorption im
- 15 Bereich 400-500 nm - ist erfindungsgemäß sehr breit. Das Absorptionsverhalten der erfindungsgemäßen Verbindungen ist bei tiefer Eindunkelung (Transmission bei $\lambda_{\text{max}} < 10\%$) bei 700 nm noch mindestens 50% und bei 750 nm mindestens 10% Absorption, wodurch die erfindungsgemäßen indenoannellierten 2H-Naphthopyrane den bekannten Verbindungen aus dem
- 20 Stand der Technik weit überlegen sind.

b.) Erfindungsgemäße benzindeno-annellierte Naphthopyrane

- Der Einsatz von Naphtho- anstelle von Benzophenonen als Ausgangsverbindungen A führt überraschenderweise zu längerwellig absorbierenden Verbindungen, sowohl in der geschlossenen Form (nicht angeregt; siehe Figur 4) als auch in der offenen (angeregten) Form (siehe Figur 5).
- 25

- Die deutliche bathochrome Verschiebung und die drastische Erhöhung des Absorptionskoeffizienten der längstwelligen Absorptionsbande der geschlossenen Form ist auch für den Fachmann nicht zu erwarten, da der annellierte Naphthylring aufgrund der Verdrillung der beiden Ringsysteme durch steri-
- 30

sche Hinderung der H-Atome, wie beim annellierten Phenylring, allenfalls einen geringen induktiven Effekt ausüben sollte. Die längstwellige Absorption wird weiterhin durch das Naphthopyran- und nicht durch das Naphthalinsystem verursacht. Da die spektrale Bestrahlungsstärke durch die Sonne auf der Erdoberfläche im Bereich 360-410 nm zu längeren Wellenlängen hin auf
5 das 2,88 fache steigt (EN 1836, Tabelle C.1), ist dieser Effekt gerade für den Einsatz in phototropen Brillengläsern von besonderer Bedeutung.

Ebenso überraschend ist die bathochrome Verschiebung der Absorption der
10 offenen Form. Moleküle mit dieser Struktureinheit absorbieren bereits weit in den roten Spektralbereich des sichtbaren Lichts hinein, der Farbeindruck ist deshalb grün. Mit den Verbindungen nach dem Stand der Technik ist demgegenüber - wie bereits beschrieben - nur der kürzerwellige Teil des Spektrums zugänglich, wobei der Farbeindruck orange bis blau/grau ist.

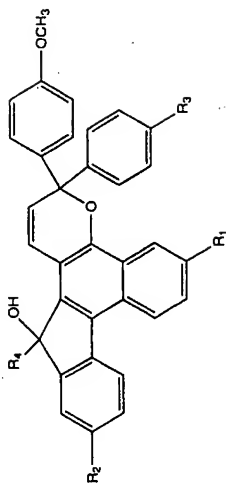
15 Um die oben erläuterte bathochrome Verschiebung der erfindungsgemäßen Verbindungen gegenüber dem Stand der Technik zu illustrieren, wurden Vergleichsversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

20 Die ersten drei Verbindungen aus Tabelle 1, V1, V2 und Beispiel 3, entsprechen dabei dem Stand der Technik (siehe WO 96 / 14596); die Herstellung von V1 und V2 wird dort im einzelnen beschrieben.

25 Die Herstellung der Probekörper und die Meßmethodik wird detailliert in den Beispielen beschrieben.

In den Figuren 4 und 5 sind die Absorption der geschlossenen Form bzw. die Absorption der offenen Form im Vergleich zur Absorption der Verbindungen
30 V1 und V2 aus dem Stand der Technik, ausgedrückt durch Auftragung der Extinktion gegen die Wellenlänge, dargestellt. Bei der offenen Form wurde zum besseren Erkennen der bathochromen Verschiebung auf etwa gleiche Absorptionsintensität normiert.

Tabelle 1: Absorptionsmaxima der offenen und geschlossenen Form ausgehend von der Verbindung mit der allgemeinen Strukturformel (vgl. Figuren 4 und 5):



Beispiel	Substituenten				λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm) offene Form	Farbe
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄			
V1	H	H	OCH ₃	H	350	555	violett
V2	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	350, 375 (Schulter)	570	blauviolett
3	OCH ₃	H	H	H	360, 375 (Schulter)	575	blau
1	OCH ₃	Benzo	H	H	385	600	grün

c.) Erfindungsgemäße Verbindungen mit mehreren photochromen
Farbzentren

Obwohl diese ringannellierten Naphthopyrane aufgrund ihrer Molekülstruktur
bereits ein geringeres Migrationsverhalten als gewöhnliche Naphthopyrane
5 aufweisen (vergleiche z.B. US 5.369.158), kann dieses durch Verdoppelung
des Molekulargewichts noch weiter reduziert werden.

Dies ist auf zwei Wegen möglich. Über die Komponente X bzw. X', wie bereits
10 in der WO 96/01884 dargestellt, oder über einen geeigneten Reaktionspartner R.

Wird beispielsweise 1,2-Bis-(4-bromphenyl)-ethan oder 1,2-Bis-(4-brom-
phenoxy)-ethan beidseitig zum Grignard umgesetzt und setzt man dann mit
15 zwei Äquivalenten Naphthopyranen der Struktur H um, so entsteht ein sym-
metrisches Doppelmolekül. Ebenso ist es jedoch möglich, eine entspre-
chend substituierte phototrope Verbindung anderer Struktur, beispielsweise
ein Spirooxazin oder ein kürzerwellig absorbierendes Naphthopyran, zum
Grignard umzusetzen und mit den Naphthopyranen der Struktur H zu neuarti-
20 gen Verbindungen umzusetzen. Wählt man diese zweite photochrome Ver-
bindung so aus, daß deren Absorptionsmaximum gerade in das "Absorp-
tionsloch" um 470 nm fällt, so erhält man in einer Molekülstruktur sehr
stumpfe, nahezu neutrale Farben (grau – braun). Die Vorteile derartiger Ver-
bindungen sind bereits in der DE 43 21 487 beschrieben. Beispielsweise
25 sind durch Verdoppelung über den Substituenten X bzw. X' und nachfolgende
nochmalige Verdoppelung über einen bifunktionellen Grignard Tetra-Systeme
mit Molekulargewichten über 2000 zugänglich.

d.) Aufhellgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Naphthopyrane

- Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß mit dem Einsatz von sterisch anspruchsvollen aromatischen Resten als R_4 eine signifikante und unerwartete
- 5 Erhöhung der Aufhellgeschwindigkeit verbunden ist. Zugleich wird damit die Bildung von Fulvenen, die bei α -Wasserstoff tragenden Alkylgruppen unter Wasserabspaltung entstehen können, unmöglich gemacht, so daß diese tieffarbigen Zerstörungsprodukte nicht mehr entstehen können.
- 10 Wird ein Alkylrest R_4 , wie in der WO 96/14596 beschrieben, erfindungsgemäß durch Phenyl ersetzt, bringt dies bereits den oben beschriebenen Stabilitätsvorteil (keine Fulvenbildung). Die schnellere Aufhellung wird jedoch erst beim Einsatz sperrigerer Arylgruppen deutlich. Die Einführung von ortho-Substituenten in die Phenylringe bei X bzw. X' führt, wie in der US 5.066.818 beschrieben,
- 15 zu einer starken Verlangsamung der Aufhellgeschwindigkeit. Die Einführung von ortho-Substituenten in den Phenylrest R_4 führt dagegen überraschenderweise zum Gegenteil, zu einer Erhöhung der Aufhellgeschwindigkeit. Besonders bevorzugt sind mehrfach substituierte Phenylreste bzw. deren analoge Arylreste wie 1- oder 2-Naphthyl, 9-Phenanthryl, Pyrenyl und Hetero-
- 20 aromaten, wie Benzofuranyl, Benzothienyl, Chinolyl oder Isochinolyl.

Dieser Effekt ist umso überraschender, da in der Alkylreihe die Einführung immer sperrigerer Reste keinen erkennbaren Effekt hat, wie aus Tabelle 2 zu ersehen.

Tabelle 2:

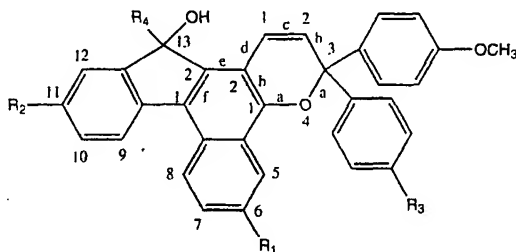
Gemessene Aufhellgeschwindigkeit im Polymer CR 307 der Fa. PPG aus der WO 96/14596, S. 33

- 5 Substituenten : $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$; $R_3 = \text{OCH}_3$, R_4 variabel

R_4	Aufhellgeschwindigkeit $T_{1/2}$ in sec.
$-\text{CH}_3$	362
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	237
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	264
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	313

$T_{1/2}$ = Zeit bis zur Aufhellung der Hälfte der Eindunkelung
(Halbwertszeit)

- Zur weiteren Veranschaulichung der obigen Darlegungen wurden wieder
- 10 Vergleichsversuche mit den erfindungsgemäßen Verbindungen und bekannten Verbindungen durchgeführt. Die eingesetzten Verbindungen leiten sich dabei von der Verbindung mit der folgenden allgemeinen Formel ab:



15

Es wurden die Aufhellgeschwindigkeit und die Aufhellkinetik im Polymer Transhade-150 der Fa. Tokuyama bei verschiedenen Temperaturen für verschieden substituierte Systeme gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt, wobei die folgenden Begriffe verwendet wurden:

20

den:

Δ = relative Aufhellung binnen 10 min bei 23°C

$$= 100 \% (\tau_{10\text{min}} - \tau_s) / (\tau_o - \tau_s)$$

τ_s ist die nach 15 min Eindunkelung erreichte Transmission

τ_o ist die Transmission im voll aufgehelltem Zustand

- 5 $\tau_{10\text{min}}$ ist die Transmission nach 10 min Aufhellung im Dunkeln

$T_{1/2}$ = Zeit bis zur Aufhellung der Hälfte der Eindunkelung
(Halbwertszeit)

- 10 Die Aufhellkinetik verschieden substituierter Systeme wurde bestimmt, wobei R_1 , R_2 und R_3 entweder die Methoxygruppe oder Wasserstoff repräsentierten; die Messungen wurden bei 23°C und bei 40°C durchgeführt. Es wurden drei Versuchsreihen mit variablem R_4 gemessen; die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 3 bis 5 zusammengefaßt.

15

Tabelle 3:

Substituenten: $R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = R_3 = \text{H}$

Substituent	Beispiel	Δ (10 min, 23° C)	$T_{1/2}$ (40°C)
$R_4 = -\text{C}_2\text{H}_5$	4	25 %	7.0 min
$-\text{C}_6\text{H}_5$	5	22 %	7.0 min
-1-naphthyl	6	29 %	5.0 min
-o-tolyl	7	34 %	4.2 min
-2-p-xylyl	8	36 %	4.0 min
-3-methyl-2-thienyl	9	38 %	3.4 min

Tabelle 4:

Substituenten: $R_1 = R_3 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{H}$

Substituent	Beispiel	Δ (10 min, 23° C)	$T_{1/2}$ (40°C)
$R_4 = -\text{C}_4\text{H}_9$	11	34 %	5.5 min
$-\text{C}_6\text{H}_5$	12	33 %	5.6 min
-1-naphthyl	13	40 %	5.0 min
-o-tolyl	14	43 %	4.0 min
2-p-xylyl	15	44 %	4.0 min

5

Tabelle 5:

Substituenten: $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{OCH}_3$

Substituent	Beispiel	Δ (10 min, 23° C)	$T_{1/2}$ (40°C)
$R_4 = -\text{H}$	V1	40 %	2.7 min
$-\text{CH}_3$	V3	43 %	2.5 min
$-\text{C}_4\text{H}_9$	V4	44 %	2.5 min
$-\text{C}_6\text{H}_5$	16	44 %	2.2 min
-2-p-xylyl	17	51 %	2.0 min

- Die Beispiele V1, V3, V4, 4, 5, 7, 11 sowie 12, 14 und 16 entsprechen dem Stand der Technik, wobei die Darstellung von V1, V3 und V4 in der WO 96/14596 explizit beschrieben ist.

- Insgesamt sieht man aus den oben aufgeführten Tabellen 3 bis 5, daß in allen drei Versuchsreihen die Einführung von ortho-Substituenten im Arylrest R_4 eine signifikante Erhöhung der Aufhellgeschwindigkeit mit sich bringt.

Nachfolgend wird die Herstellung der einzelnen erfindungsgemäßen Naphthopyran-Farbstoffe in Beispielen detailliert erläutert, wobei diese Beispiele

selbstverständlich den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung nicht beschränken, sondern nur zur Veranschaulichung dienen soll n.

BEISPIEL 1

5

- i) Aluminiumchlorid (40 g) wird in einem 1l-Kolben, der im Eisbad gut gekühlt wird, in etwa 400 ml Dichlormethan unter Rühren suspendiert. Anschließend gießt man langsam in dünnem Strahl geschmolzenes 2-Naphthoylechlorid (50 g; Schmelzpunkt 50°C) zu und läßt die Mischung (weiter im Eisbad) 5 min
- 10 rühren. Dann tropft man eine Mischung aus Anisol (27 g) und 50 ml Dichlormethan zu und läßt die Reaktionsmischung unter Rühren über Nacht auftauen. Am nächsten Tag wird die Mischung unter Rühren auf 200 g Eis / 500 ml Wasser gegossen. Man rührt 10 min und trennt dann die organische Phase im Scheidetrichter ab. Diese wird zweimal mit Wasser extrahiert und über
- 15 Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Solvens kristallisiert das zurückbleibende Öl beim Stehenlassen. Nach Umkristallisieren aus etwa 500 ml siedendem Methanol erhält man farblose Kristalle (58 g), die mittels NMR-Spektrum als 2-(4-Methoxybenzoyl)naphthalin identifiziert wurden.
- 20 ii) tert. Butanol wird im warmen Wasserbad vorab geschmolzen. Kalium-tert.-butylat (30 g) wird in einem 1l-Dreihalskolben in 600 ml tert. Butanol suspendiert und obiges Reaktionsprodukt sowie Bernsteinsäuredimethylester (45 g) zugefügt. Die Mischung wird gut gerührt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gibt man nochmals Kalium-tert.-butylat (30 g) sowie Bernsteinsäuredimethylester (45 g) zu und läßt 2 h unter Rückfluß erhitzen. Nach dem Abkühlen wird mit insgesamt 2 l Wasser hydrolysiert. Unter Rühren wird mit konz. Salzsäure angesäuert. Anschließend wird zweimal mit je 400 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten Ether-Phasen werden einmal mit 400 ml Wasser gewaschen. Dann wird zweimal mit 500 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert. Dabei geht das Produkt als Carboxylat in die
- 30 wäßrige Phase, die einmal mit 200 ml Ether gewaschen und anschließend in

einem großen Becherglas unter Rührung mit konz. Salzsäure angesäuert wird. Anschließend wird zweimal mit je 400 ml Ether extrahiert und die organische Phase einmal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird der Ether gründlich abrotiert. Das orangegelbe, honigartige Reaktionsprodukt (80 g) wurde mittels NMR-Spektrum als 3-Methoxycarbonyl-4-(4-methoxyphenyl)-4-(2-naphthyl)-3-butensäure identifiziert.

iii) In einem 1l-Kolben wird das obige Reaktionsprodukt in einer Lösung von Kaliumhydroxid (40 g) in etwa 600 ml Wasser aufgelöst. Die gebildete braune Reaktionslösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird unter Rühren und guter Kühlung im Eisbad mit konz. Salzsäure angesäuert. Anschließend wird zweimal mit je 400 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten Essigester-Phasen werden einmal mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat gründlich abrotiert. Das honigartige Reaktionsprodukt (75 g) wurde mittels NMR-Spektrum als 3-Carboxyl-4-(4-methoxyphenyl)-4-(2-naphthyl)-3-butensäure identifiziert.

iv) Das obige Reaktionsprodukt wird mit Acetylchlorid (35 g) in 300 ml Essigsäure gelöst. Unter Rühren wird nun 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Solvens wird der Rückstand noch warm in etwa 600 ml Essigester gelöst und zweimal mit Wasser extrahiert. Anschließend wird zweimal mit je 300 ml 5%iger Natriumcarbonat-Lösung extrahiert. Die organische Phase wird nochmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und gründlich abrotiert. Das Reaktionsprodukt (65 g) fällt als dunkles, viskoses Öl an und wurde mittels NMR-Spektrum als (4-Methoxyphenyl-2-naphthylmethyl)bernsteinsäureanhydrid identifiziert.

v) Das obige Reaktionsprodukt wird in etwa 600 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst und anschließend im Eisbad gut gekühlt. Anschließend wird unter gutem Rühren und Kühlen portionsweise Aluminiumchlorid (35 g) zugegeben und man läßt die Mischung über Nacht auftauen. Danach wird die

Reaktionsmischung zur Hydrolyse in 1 l Eis/Wasser gegossen. Nach Abtrennen der organischen Phase wird diese zweimal mit je 500 ml Wasser gewaschen und anschließend zweimal mit 600 ml 5%iger Natronlauge extrahiert. Nach Waschen der vereinigten wäßrig-alkalischen Phasen mit 250 ml Ether wird mit konz. Salzsäure unter Rühren angesäuert. Es wird zweimal mit je 400 ml Essigester extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und gründlich abotiert. Es hinterbleibt ein brauner fester Rückstand (45 g), der mittels NMR-Spektrum als 3-(4-Methoxyphenyl)-6,7-benzindenon-2-essigsäure identifiziert wurde. Das bei der Reaktion theoretisch ebenfalls entstehende Isomer 6-Methoxy-3-(2-naphthyl)-indenon-2-essigsäure konnte nicht detektiert werden.

vi) Das obige Reaktionsprodukt wird in etwa 300 ml Acetanhydrid suspendiert. Nach Zugabe von Natriumacetat (20 g) wird die Mischung 3 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Das Produkt fällt beim Abkühlen dick aus. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (und noch kurz im Kühlschrank) wird der gebildete weiche, kristalline, orangebräunliche Niederschlag abgesaugt und mit wenig Acetanhydrid gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr dunkelbraun abläuft. Anschließend wird gründlich mit Wasser gewaschen und bei 60° C getrocknet. Das Produkt (leuchtend orangefarbener Feststoff; 30 g) wurde mittels NMR-Spektrum als 11-Acetoxy-9-methoxy-dibenzof[a,g]fluoren-13-on identifiziert.

vii) Das obige Reaktionsprodukt wird in 400 ml Ethanol suspendiert und mit Kaliumhydroxid (25 g) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 1,5 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, wobei sich allmählich eine prächtige tiefgrüne Farbe beobachten läßt. Nach Abkühlen wird etwa die Hälfte des Ethanols abotiert und der verbleibende Rückstand zusammen mit 1 l Wasser auf der Heizplatte erhitzt, bis sich eine tiefgrüne Lösung gebildet hat. Dann wird die Lösung von der Heizplatte genommen und noch heiß unter Rühren mit konz. Salzsäure angesäuert. Es entsteht eine umbrabraune Suspension, die unter Rühren auf

- Raumtemperatur abgekühlt wird. Die Suspension wird abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Der abgenutzte Stoff ist noch sehr schlammig und wird so gut wie möglich an der Membranpumpe trockengesaugt. Nach dem Trocknen bei 60°C wurde das umbrafarbene Produkt (25 g) mittels
- 5 NMR-Spektrum als 11-Hydroxy-9-methoxy-dibenzo[a,g]fluoren-13-on identifiziert.

- viii) 3 g des obigen Reaktionsproduktes werden zusammen mit 4-Methoxybenzophenonacetylid (4 g; hergestellt aus 4-Methoxybenzophenon und Natriumacetylid) in etwa 300 ml Toluol suspendiert. Nach Zusatz einer Spatelspitze 4-Toluolsulfonsäure wird die Reaktionsmischung 1,5 h unter Rückfluß erhitzt. Im Laufe der Reaktion geht das zunächst schlechtlösliche Naphthol-Edukt immer mehr in Lösung; es entsteht eine rotbraune Mischung. Nach kurzem Abkühlen wird das Toluol im Vakuum abrotiert und der Rückstand in
- 15 40 ml Dichlormethan gelöst und einer Säulenchromatographie mit Aluminiumoxid (Wassergehalt 3%) als stationärer und Dichlormethan/Hexan-Mischung (2:1) als mobiler Phase unterzogen. Zur endgültigen Reinigung wird das Rohprodukt in etwa 100 ml Methanol digeriert und leicht erwärmt. Nach Abkühlen wird die entstandene Suspension abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das dunkle Produkt (3 g) wurde mittels NMR-Spektrum
- 20 als 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-oxo-benz[p]indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran identifiziert.

- ix) 1 g des obigen Reaktionsproduktes wird in 50 ml absolutem THF unter
- 25 Rühren gelöst und im Eisbad abgekühlt. Man gibt solange Lithiumaluminiumhydrid in kleinen Portionen zu, bis sich die Farbe der Reaktionslösung nicht mehr weiter aufhellt. Man rührt noch 10 min. und gießt in Wasser, säuert mit konz. Salzsäure solange an, bis die Phasen klar sind und trennt die organische Phase ab. Nach Extraktion mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat
- 30 und Abrotieren des Solvens hinterbleibt ein bräunlicher viskoser Rückstand, der durch Zugabe von Methanol kristallisiert. Man rührt die Suspension noch

- einige Minuten bei Raumtemperatur und saugt dann den Niederschlag ab. Der leicht bräunliche Feststoff (0.8 g) wurde mittels NMR-Spektrum als 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-hydroxy-benz[p]indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran identifiziert. In Lösung sowie im Glas ist grüne Photochromie zu beobachten.

BEISPIEL 2

- Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 1, nur im Schritt ix) werden 1 g des Reaktionsproduktes aus Schritt viii) in 50 ml absolutem THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung werden 2 Äquivalente Phenylmagnesiumchlorid-Lösung zugegeben und das ganze bei Raumtemperatur 1h gerührt. Anschließend gießt man in Wasser, säuert mit konz. Salzsäure solange an, bis die Phasen klar sind und trennt die organische Phase ab.
- Nach Extraktion mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abrotieren des Solvens hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das durch Zugabe von Methanol kristallisiert. Man rührt die Suspension noch einige Minuten bei Raumtemperatur und saugt dann den Niederschlag ab. Der beigefarbene Feststoff (0.7 g) wurde mittels NMR-Spektrum als 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3,13-diphenyl-13-hydroxy-benz[p]indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran identifiziert.

BEISPIEL 3

- Die Schritte i) bis vi) dieses Beispiels wurden auf der Grundlage des im J.Chem.Soc.1958, S. 986 von F.G. Baddar, L.S.El-Assal und V.B.Baghos publizierten Artikels mit einigen Modifikationen durchgeführt.

- i) bis vi) Analog Beispiel 1 Schritt ii) mit 4-Methoxybenzophenon (50 g) als Ausgangsmaterial. Es entsteht 3-Methoxycarbonyl-4-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-3-butensäure (75 g), die analog Beispiel 1 Schritte iii) bis v) weiter zu einem Gemisch aus 3-(4-Methoxyphenyl)-indenon-2-essigsäure und 6-Me-

thoxy-3-phenyl-indenon-2-essigsäure verarbeitet wird. Die Isomertrennung gelingt durch heißes Digerieren in Benzol. Nach Abkühlen und Absaugen der Suspension erhält man als Rückstand reine 3-(4-Methoxyphenyl)-indenon-2-essigsäure als orangegelbe Kristalle (25 g), die mittels NMR-Spektrum identifiziert wurde. Diese wurde analog Beispiel 1 Schritte vi) bis vii) umgesetzt zu 5-Hydroxy-3-methoxy-7H-benzo[c]fluoren-7-on (20 g), das als rotviolett Pulver anfiel und mittels NMR-Spektrum identifiziert wurde.

vii) Analog Beispiel 1 Schritt viii) mit 3 h Erhitzen bei 100° C statt Refluxen ergibt 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-oxo-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran als dunkelroten Feststoff (3g), der mittels NMR-Spektrum identifiziert wurde.

viii) Die analoge Umsetzung zu Beispiel 1 Schritt ix) mit obigem Produkt liefert 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran (beiges Pulver; 0,7 g), das mittels NMR-Spektrum identifiziert wurde.

BEISPIEL 4

20

Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 3, nur im Schritt viii) wird 1 g des Reaktionsproduktes aus Schritt vii) in 50 ml absolutem THF unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung werden 2 Äquivalente Ethylmagnesiumchlorid-Lösung zugegeben und das ganze bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Anschließend gießt man in Wasser, säuert mit konz. Salzsäure solange an, bis die Phasen klar sind und trennt die organische Phase ab. Nach Extraktion mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Abrotieren des Solvens hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das durch Zugabe von Methanol kristallisiert. Kristallisiert das Produkt nicht, wird solange im Eisbad gerührt, bis Kristalle ausfallen. Man rührt die Suspension noch einige Minuten bei Raumtemperatur, saugt dann den Niederschlag ab und wäscht mit Methanol nach. Der ent-

25
30

standene bräunliche Feststoff (0.5 g) wurde mittels NMR-Spektrum als 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-ethyl-13-hydroxy-indeno[2,1-f]-naphtho[1,2-b]pyran identifiziert.

5

BEISPIELE 5-9

- Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 4, nur statt Ethylmagnesiumchlorid im Beispiel 5 Phenylmagnesiumchlorid,
im Beispiel 6 1-Naphthylmagnesiumbromid
10 im Beispiel 7 2-Methylphenylmagnesiumbromid
im Beispiel 8 2,5-Dimethylphenylmagnesiumbromid und
im Beispiel 9 3-Methyl-2-thienylmagnesiumbromid.

- Die Produkte (meist beigefarbene Pulver) wurden mittels NMR-Spektren als
15 die am C-13 mit dem entsprechenden Grignardrest substituierten 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyrane identifiziert.

BEISPIEL 10

- 20 Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 3, nur im Schritt vii) erfolgt die Umsetzung mit 4-Diphenylaminobenzophenonacetylid [hergestellt aus 4-Diphenylaminobenzophenon (B. Staskun, J. Org. Chem., 1968, 33, 3031) und Natriumacetylid] statt 4-Methoxybenzophenonacetylid. Es wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht 6-Methoxy-3-phenyl-3-(4-diphenylaminophenyl)-13-oxo-indeno
25 [2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran als dunkelroter Feststoff, der mittels NMR-Spektrum identifiziert wurde. Dieses wird analog Beispiel 4 im Schritt viii) mit Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (analog Beispiel 2) statt Ethylmagnesiumchlorid-Lösung umgesetzt. Man erhält 6-Methoxy-3,13-diphenyl-3-(4-diphenylaminophenyl)-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran als hellgrauen Feststoff, der mittels NMR-
30 Spektrum identifiziert wurde.

BEISPIEL 11

Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 4, nur mit 6-Methoxy-3,3-bis(4-methoxyphenyl)-13-oxo-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran als Ausgangsmaterial statt 6-Methoxy-3-(4-methoxy-phenyl)-3-phenyl-13-oxo-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran. Es entsteht 6-Methoxy-3,3-bis(4-methoxyphenyl)-13-butyl-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran (0.6 g) als bräunlicher Feststoff, der mittels NMR-Spektrum identifiziert wurde.

10

BEISPIELE 12-15

Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 11, nur statt Butylmagnesiumchlorid im Beispiel 12 Phenylmagnesiumchlorid,
im Beispiel 13 1-Naphthylmagnesiumbromid
15 im Beispiel 14 2-Methylphenylmagnesiumbromid und
im Beispiel 15 2,5-Dimethylphenylmagnesiumbromid.

Die Produkte (meist beigefarbene Pulver) wurden mittels NMR-Spektren als die am C-13 mit dem entsprechenden Grignardrest substituierten 6-Methoxy-3,3-bis(4-methoxyphenyl)13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyrane identifiziert.

20

BEISPIEL 16

25 Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 1 Schritte ii) bis ix), jedoch im Schritt ii) mit Benzophenon als Ausgangsmaterial, im Schritt viii) mit 4,4'-Dimethoxybenzophenonacetylid statt 4-Methoxybenzophenonacetylid und im Schritt ix) mit Phenylmagnesiumchlorid-Lösung (analog Beispiel 2) statt Lithiumaluminiumhydrid. Man erhält als bräunlichen Feststoff 3,3-Bis(4-methoxyphenyl)-13-hydroxy-13-phenyl-indeno[2,1-f]naphto[1,2-b]pyran (0.6 g), der mittels
30 NMR-Spektrum identifiziert wurde.

BEISPIEL 17

Die Durchführung erfolgt analog Beispiel 16 mit 2,5-Dimethylphenylmagnesiumbromid statt Phenylmagnesiumchlorid. Man isoliert 3,3-Bis(4-methoxyphenyl)-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran (0.5 g) als beigen Feststoff, der mittels NMR-Spektrum identifiziert wurde.

Herstellung der Probekörper:

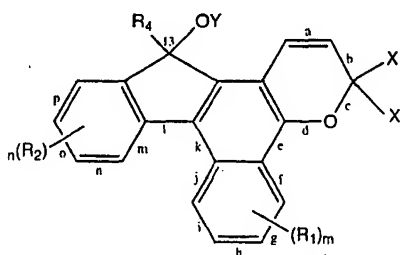
500 ppm des jeweiligen photochromen Farbstoffes werden im verwendeten Monomer (TRANSHADE-150 der Firma Tokuyama; Brechungsindex 1,52) bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst. Nach Zugabe eines Initiators vom Alkylperoxyester-Typ (1,5 Gew.-%) wird zweimal entgast und anschließend nach dem von der Firma Tokuyama empfohlenen Temperaturprogramm polymerisiert. Die Glasgießformen sind schwarz gefärbt, damit die Gesamtheit der photochromen Farbstoffe im nichtangeregten Zustand in die Matrix eingebaut werden kann. Nach Beendigung der Polymerisation werden die Probekörper noch 2 h bei 100°C getempert.

Aufnahme der Kinetikkurven:

Zur Ermittlung der Aufhellgeschwindigkeiten wurden die hergestellten Probekörper in einer üblichen Kinetikbank vermessen (Bestrahlung mit 50 klux gemäß EN 1836 Punkt 6.1.3.1.1.). Die Belichtungszeit beträgt jeweils 15 min, die Aufhellung findet im Dunkeln statt. Während Belichtung und Aufhellung wird die Transmission – bewertet nach der Hellempfindlichkeit des menschlichen Auges V_{λ} - aufgezeichnet. Die Temperatur des Glases wird über eine thermostatisierbare Küvette geregelt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe mit der allgemeinen Struktur-
 5 formel (I)



Formel (I)

wobei

- 10 R_1 und R_2

unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ausgewählt
 sind aus

der Gruppe f, bestehend aus (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, Chloro
 und Fluoro;

- 15 oder

der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, (C_5-C_6) -Cycloalkyl, Phenyl,
 Benzyl, Dialkyl- (C_1-C_6) -amino, Dicyclohexylamino, Diphenylamino,
 Piperidyl, Morpholinyl und Pyridyl, wobei m, n = 0, 1 oder 2 sind;

oder

- 20 zwei R_1 und/oder zwei R_2 bilden zusammen, unabhängig vonein-
 ander, einen carbo- oder heterocyclischen Ring, ausgewählt aus
 Benzol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Furan und Thiophen;

R_4

- 25 ausgewählt ist aus

der Gruppe g, bestehend aus Wasserstoff, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₅-C₆)-Cycloalkyl, (C₁-C₆)-Acyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenyl, Benzyl, monosubstituiertem Phenyl, monosubstituiertem Benzyl, wobei die Arylsubstituenten (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₁-C₆)-Alkoxy sind;

5 oder aus

monochlor- oder monofluorsubstituiertem Phenyl, Naphthyl, Phenanthryl, Pyrenyl, Chinolyl, Isochinolyl, Benzofuranyl, Thienyl, Benzothieryl, Dibenzofuranyl, Dibenzothieryl, Carbazolyl, oder Indolyl, jeweils unsubstituiert oder monosubstituiert, wobei
10 die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Chloro, Fluoro, (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₁-C₆)-Alkoxy;

oder aus

di- oder trisubstituiertem Phenyl, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Chloro, Fluoro, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, (C₁-C₆)- ω -Phenylalkyl und (C₁-C₆)- ω -Phenoxyalkyl, wobei der ω -ständige Phenylring wiederum den X-, X'- oder R₄-Rest eines weiteren photochromen Pyransystems darstellen kann;

20 X und X'

unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe z, bestehend aus a) und b) mit

25 a) den un-, mono-, di- und trisubstituierten Arylgruppen Phenyl und Naphthyl; und

b) den un-, mono-, di- und trisubstituierten heterocyclischen Gruppen Pyridyl, Furanyl, Benzofuran-2-yl, Benzofuran-3-yl, Thienyl, Benzothieryl und Benzothien-3-yl,

30

und die Substituenten in a) und b) ausgewählt sind aus

5 der Gruppe h, bestehend aus Hydroxy, Amino, Mono-(C₁-C₆)-alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, Piperidino, Morpholino, Pyrrol, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Chloralkyl, (C₁-C₆)-Fluoralkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, Chloro und Fluoro; oder

10 der Gruppe a, bestehend aus nichtbasischen Aminen, wie unsubstituiertem oder substituiertem Diarylamino, Pyrazol, Imidazol, Indol, Pyridin, Pyrazolin, Imidazolin, Pyrrolin, Phenothiazin, Phenoxazin, Phenazin, Acridin oder Carbazol, wobei die Substituenten an den nichtbasischen Aminen ausgewählt sind aus (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Phenyl, Fluoro, Chloro und Bromo;

15 oder ausgewählt sind aus

c) (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Chloralkyl, (C₁-C₆)-Fluoralkyl, Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₁-C₄)-alkyl, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, Mono-(C₁-C₆)-alkoxy-(C₃-C₆)-cycloalkyl, Chlor-(C₃-C₆)-cycloalkyl und Fluor-(C₃-C₆)-cycloalkyl;

oder

20 X und X' bilden mit dem Kohlenstoffatom der Verknüpfungsstelle mit dem Pyran einen gesättigten C₅-C₁₀ monocyclischen, C₇-C₁₂ bicyclischen oder C₇-C₁₂ tricyclischen Kohlenwasserstoffring oder ein Fluoren-9-yliden;

oder

25 entweder X oder X' ist mono- oder disubstituiertes Phenyl, das in para-Stellung zur Verknüpfung mit -Phenyl, -(CH₂)_p-Phenyl oder -O-(CH₂)_p-O-Phenyl substituiert ist (p = 1, 2, 3..., 6), wobei der zweite Phenylring zu einem zweiten – nicht notwendigerweise identischen – photochromen Pyran gehört;

30

und

Y

5 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Acyl, unsubstituiertem Benzoyl, unsubstituiertem Naphthoyl, monosubstituiertem Benzoyl und monosubstituiertem Naphthoyl, wobei die Arylsubstituenten (C₁-C₆)-Alkyl oder (C₁-C₆)-Alkoxy sind;

10 mit der Maßgabe, daß R₁ und R₂ nicht aus der Gruppe f sind, wenn R₄ aus der Gruppe g und X und X' aus der Gruppe z sind, für den Fall, daß die Reste der Gruppe z unsubstituiert oder die Substituenten aus der Gruppe h sind.

2. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heterocyclen in der Gruppe R₄ über den Carbocyclus mit dem Naphthopyransystem verbunden sind.

15

3. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R₁, R₂, R₄ und Y wie in Anspruch 1 definiert sind und X und X' ausgewählt sind aus der in Anspruch 1 definierten Gruppe z,

20

mit der Maßgabe, daß R₁ und R₂ nicht aus der Gruppe f sind, wenn R₄ aus der Gruppe g und X und X' aus der Gruppe z sind, für den Fall, daß die Reste der Gruppe z unsubstituiert oder die Substituenten aus der Gruppe h sind.

25

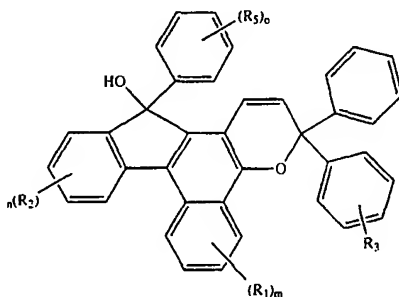
4. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwei R₁ und/oder zwei R₂ unabhängig voneinander einen carbo- oder heterocyclischen Ring, ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Furan und Thiophen bilden.

30

5. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein X oder X' einen zumindest mit einem nichtbasischen Amin aus der Gruppe a substituierten, oben definierten Rest aus der Gruppe z darstellt.
6. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß X und X' die gleichen Reste aus der Gruppe z mit unterschiedlichen Substituenten darstellen.
7. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten an X und X' gleich sind.
8. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R_4 ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus zumindest in ortho-Position substituierten Phenylresten, 1- oder 2-Naphthyl, 9-Phenanthryl, Pyrenyl und Heteroaromaten, wie Benzofuranyl, Benzothienyl, Chinolyl oder Isochinolyl.
9. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Methoxygruppen in 5-, 6-, 7- und/oder 8-Position des Naphthopyranrings vorhanden sind.
10. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der photochrome Farbstoff mehrere photochrome Farbzentren im Molekül enthält.
11. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere photochrome Farbzentrum im kürze-

ren oder längeren Wellenlängenbereich absorbiert als das bereits vorhandene photochrome Farbzentrum.

12. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Eigenschaften der Farbstoffe, wie Absorption, Migration und Aufhellgeschwindigkeit durch die Auswahl der Substituenten gezielt eingestellt werden können.
13. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des Farbstoffs durch Auswahl der Substituenten eingestellt und/oder vervielfacht werden kann.
14. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe mit der nachfolgenden chemischen Strukturformel (II):



Formel (II)

wobei

- 20 R_1 , R_2 , m und n wie in Anspruch 1 definiert sind,
 R_5 die für R_4 = Phenyl definierten Substituenten mit $o = 0, 1, 2$ oder 3 darstellt und
 R_3 ein nichtbasisches Amin aus der in Anspruch 1 definierten Gruppe a ist.

15. Photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der nichtbasische Aminosubstituent unsubstituiertes oder substituiertes Diarylamino ist, und zumindest ein Arylring mono-, di- oder trisubstituiert sein kann, wobei der oder die Substituenten ausgewählt sind aus (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Phenyl, Fluoro, Chloro und Bromo.
16. Photochromer Naphthopyran-Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- 1) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3,13-diphenyl-13-hydroxy-benz[p]indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 2) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxybenz[p]indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 3) 3-(4-Diphenylaminophenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-benz[p]indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 4) 3-(4-Diphenylaminophenyl)-6-methoxy-3,13-diphenyl-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 5) 3-(4-Diphenylaminophenyl)-6-methoxy-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 6) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxyindeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 7) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(1-naphthyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 8) 6,11-Dimethoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran,
 - 9) 3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(2,5-dimethylphenyl)-13-hydroxy-indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran und
 - 10) 6-Methoxy-3-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-13-(3-methyl-2-thienyl)-13-hydroxyindeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyran.

17. Verfahren zur Herstellung der photochromen Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 16, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte (1) bis (10):
- 5 (1) Umsetzung substituierter oder unsubstituierter Benzol- oder Naphthalinverbindungen durch Friedel-Crafts-Acylierung zu Benzo- oder Naphthophenonen A;
- 10 (2) Durchführung einer Stobbe-Kondensation der Verbindung A mittels Bernsteinsäurediester zum Isomerengemisch der Halbestere B;
- 15 (3) Verseifung der Halbestere B mit wäßrigem Alkali zum isomeren Gemisch der Disäuren C;
- 20 (4) Erwärmen der Disäuren C mit Acetylchlorid unter Wasserabspaltung zum Isomerengemisch der cyclischen Anhydride D;
- 25 (5) Umsetzung der Anhydride D mit Aluminiumchlorid unter intramolekularer 5-Ring-Cyclisierung zum Isomerengemisch E und Trennung der Isomeren mittels Löslichkeitsfraktionierung in Benzol;
- (6) Umsetzung des entsprechenden Isomeren mit Acetanhydrid unter intramolekularer 6-Ring-Cyclisierung zum Ester F.
- (7) Alkalische Verseifung des Esters F zum Hydroxy-fluoren-Derivat G;

- (8) Umsetzung der Verbindung G mit einem 2-Propin-1-ol-derivat zum photochromen indenoannellierten Naphthopyran-Farbstoff H;
- 5 (9) Grignard-Umsetzung des Farbstoffs H mit der Verbindung R_4MgHal zur Verbindung J, wobei R_4 die oben genannte Bedeutung besitzt und Hal ein Halogenidion ist; und
- 10 (10) Derivatisierung der freien Hydroxylgruppe der Verbindung J zur Verbindung K.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Grignard-Reagenz, mit dem die Umsetzung des Farbstoffs H in Schritt (9) erfolgt, eine photochrome Verbindung enthält.
- 15 19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß das 2-Propin-1-ol-derivat, mit dem die Umsetzung des Farbstoffs G in Schritt (8) erfolgt, eine photochrome Verbindung enthält.
- 20 20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß die photochrome Verbindung mehrere photochrome Farbzentren im Molekül besitzt.
- 25 21. Verwendung eines oder mehrerer der photochromen Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Kunststoffen aller Art, insbesondere für ophthalmische Zwecke.
- 30 22. Verwendung eines oder mehrerer der photochromen Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in photochromen Gegenständen, insbesondere Linsen, Schutzgläsern, Visieren von

Schutzhelmen, Fenstern, Brillengläsern, Schutzblenden, Abdeckungen, Dächern oder dergleichen.

23. Photochromer Gegenstand, umfassend ein oder mehrere photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 16 sowie mindestens ein Polymermaterial.
24. Photochromer Gegenstand nach Anspruch 23, worin das Polymermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Poly(C₁-C₁₂-alkylmethacrylaten), Poly(oxyalkylendimethacrylaten), Poly(alkoxylierten Phenolmethacrylaten), Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, Celluloseacetatpropionat, Celluloseacetatbutyrat, Poly(vinylacetat), Poly(vinylalkohol), Poly(vinylchlorid), Poly(vinylidenchlorid), thermoplastischen Polycarbonaten, Polyestern, Polyurethanen, Poly(ethylenterephthalat), Polystyrol, Poly(α -methylstyrol), Copoly(styrolmethylmethacrylat), Copoly(styrolacrylonitril), Polyvinylbutyral und Polymeren aus Bestandteilen der Gruppe, bestehend aus Polyol(allylcarbonat)monomeren, polyfunktionellen Acrylatmonomeren, polyfunktionellen Methacrylatmonomeren, Diethylenglycoldimethacrylatmonomeren, ethoxylierten Bisphenol-A-dimethacrylatmonomeren, Diisopropenylbenzolmonomeren, Ethylenglycolbismethacrylatmonomeren, Poly(ethylenglycol)bismethacrylatmonomeren, ethoxylierten Phenolmethacrylatmonomeren, alkoxylierten Polyalkoholacrylatmonomeren und Diallylidenpentaerythritolmonomeren.
25. Photochromer Gegenstand nach Anspruch 23, worin das Polymermaterial ein festes oder transparentes Homo- oder Copolymer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Poly(methylmethacrylat), Poly(ethylenglycolbismethacrylat), poly(ethoxyliertem Bisphenol-A-dimethacrylat), thermoplastischem Polycarbonat, Poly(vinylacetat), Polyvinylbutyral, Polyurethan oder ein Polymer, ausgewählt aus den Bestandteilen der

Gruppe, bestehend aus Diäthylenglycolbis(allylcarbonat)monomeren, Diäthylenglycoldimethacrylatmonomeren, ethoxylierten Phenolmethacrylatmonomeren, Diisopropenylbenzolmonomeren und ethoxylierten Trimethylolpropantriacrylatmonomeren.

5

26. Photochromer Gegenstand nach einem der Ansprüche 23 bis 25, umfassend mindestens ein Polymermaterial nach Anspruch 24 oder 25 und ein oder mehrere photochrome Naphthopyran-Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 16 sowie mindestens einen anderen organischen photochromen Farbstoff mit zumindest einem aktivierten Absorptionsmaximum im Bereich von etwa 400 bis 700 nm.
27. Photochromer Gegenstand nach einem der Ansprüche 23 bis 26, worin der oder die photochromen Naphthopyran-Farbstoffe in einer Menge von etwa 0,05 bis 2,5 mg pro cm² Polymermaterialoberfläche, in welche der oder die photochromen Farbstoffe eingebettet oder auf die sie aufgebracht sind, vorliegen.
28. Photochromer Gegenstand nach einem der Ansprüche 23 bis 27, erhältlich durch Massefärbung oder Oberflächenfärbung.

10

15

20

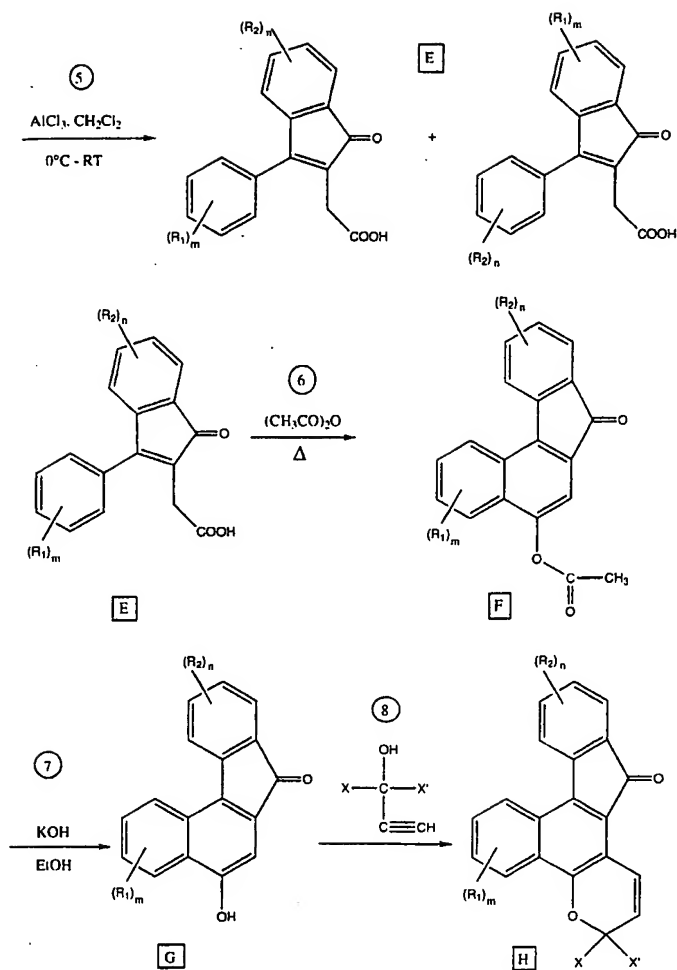


Fig. 1 Fortsetzung

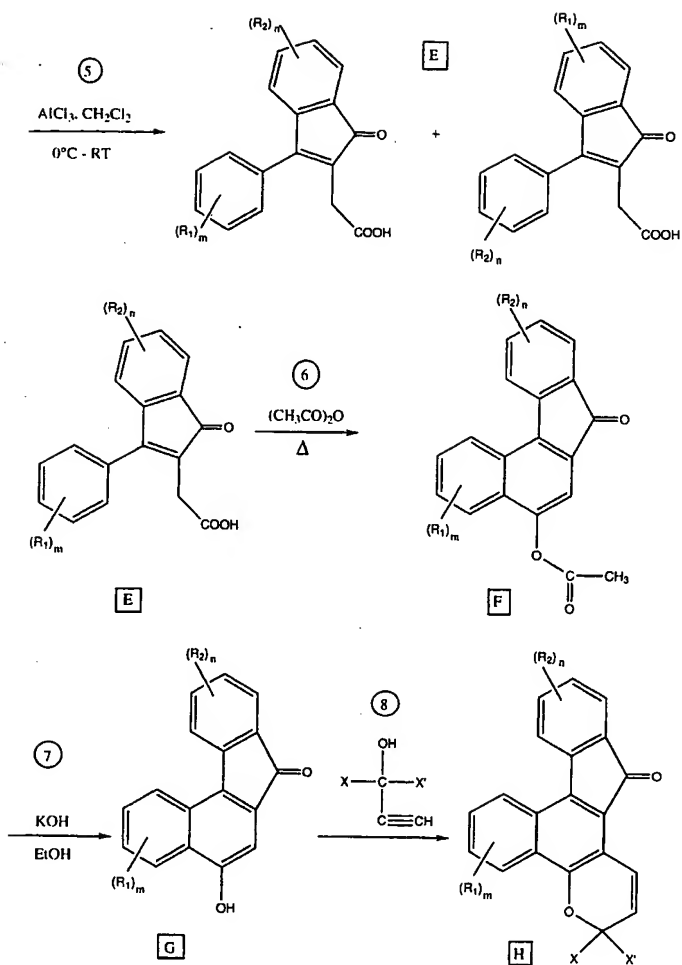


Fig. 1 Fortsetzung

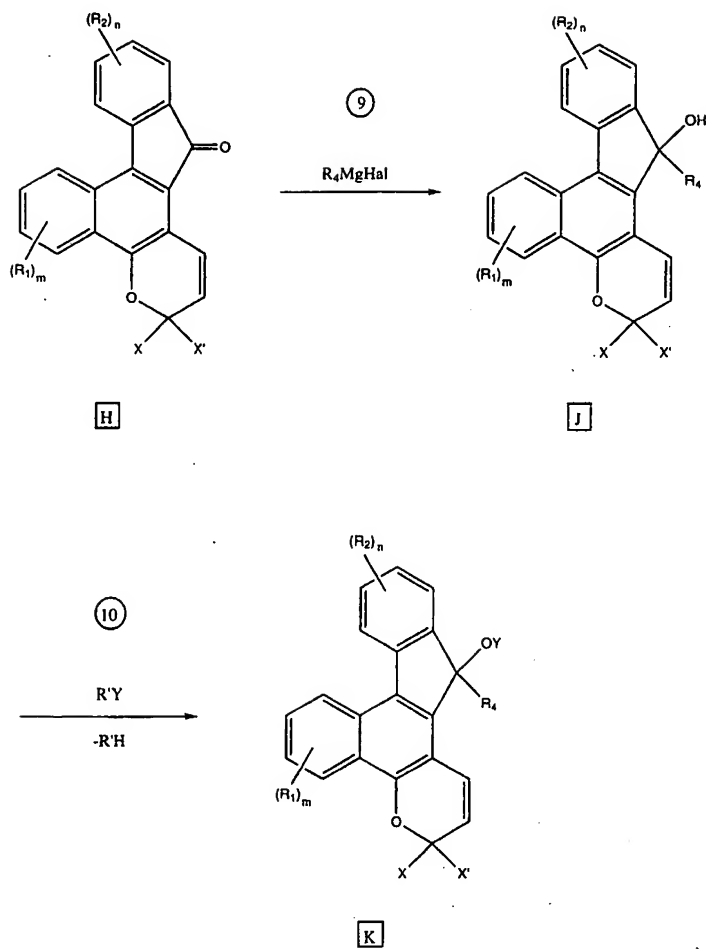


Fig. 2

Absorption der offenen Formen (500 ppm in TS-150-Probekörper)

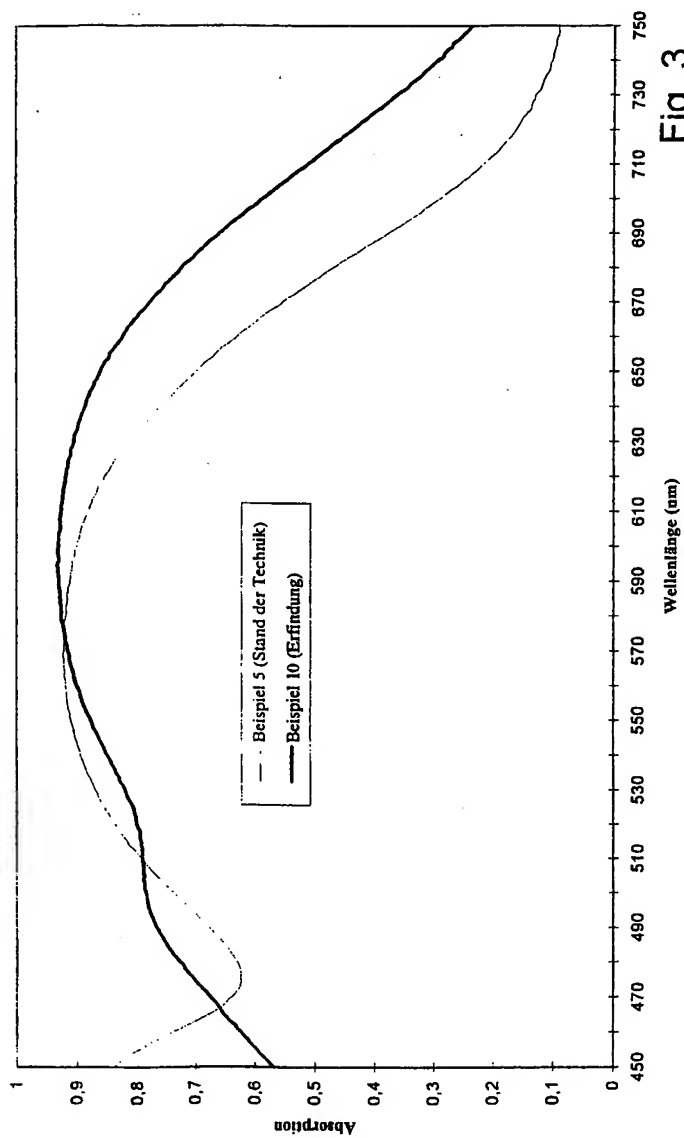


Fig. 3

Absorption der geschlossenen Formen (500 ppm in TS-150 Probekörper)

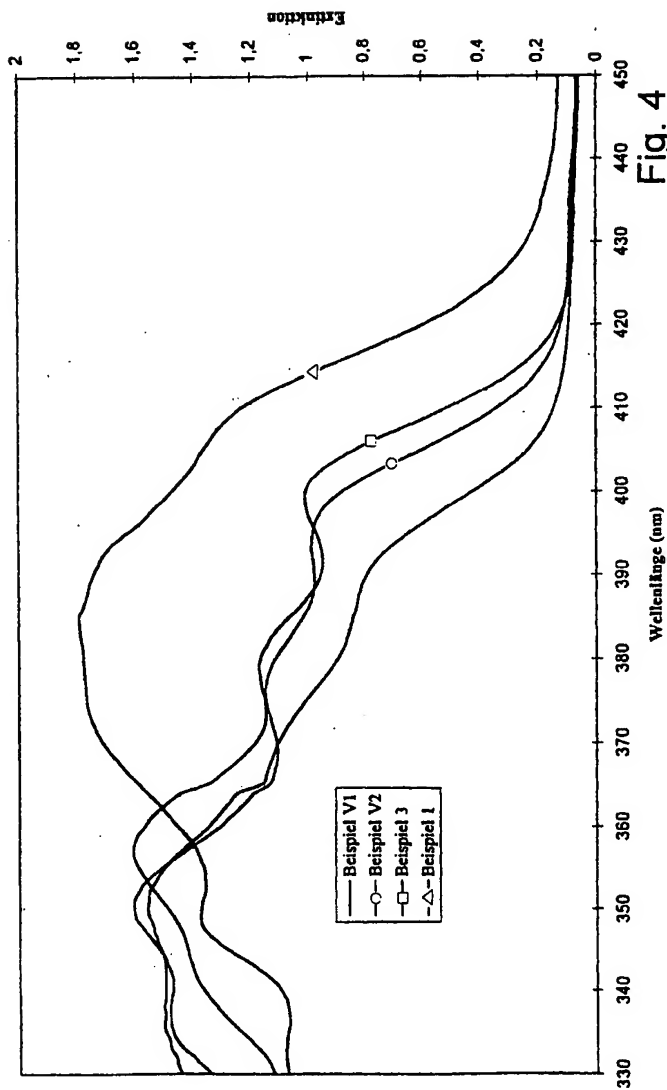


Fig. 4

Absorption der offenen Formen (500 ppm in TS-150 Probekörper)

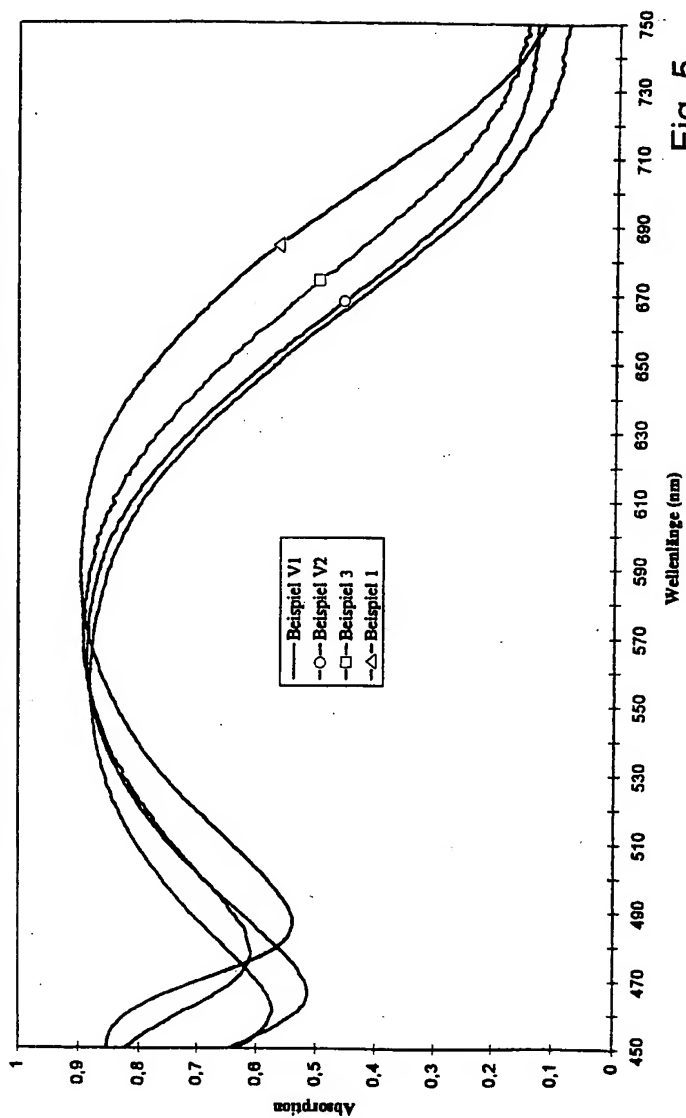


Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/02820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D311/92 C07D311/78 C08K5/15 G02B5/23

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D C08K G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 21698 A (PPG INDUSTRIES INC.) 19 June 1997 see claims; examples ---	1-28
A	WO 96 14596 A (PPG INDUSTRIES INC.) 17 May 1996 cited in the application see claims; examples ---	1-28
P, A	WO 97 48762 A (PPG INDUSTRIES INC.) 24 December 1997 see claims; examples -----	1-28

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 1999

Date of mailing of the international search report

11/02/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Helps, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/DE 98/02820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9721698 A	19-06-1997	US 5651923 A	29-07-1997
		AU 698170 B	29-10-1998
		AU 1288997 A	03-07-1997
WO 9614596 A	17-05-1996	US 5645767 A	08-07-1997
		AU 683189 B	30-10-1997
		AU 4102396 A	31-05-1996
		BR 9510330 A	02-06-1998
		CA 2204179 A	17-05-1996
		CN 1168725 A	24-12-1997
		EP 0792468 A	03-09-1997
		HU 77807 A	28-08-1998
WO 9748762 A	24-12-1997	JP 10508031 T	04-08-1997
		AU 3153597 A	07-01-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ales Aktenzeichen
PCT/DE 98/02820

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07D311/92 C07D311/78 C08K5/15 G02B5/23		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 6 C07D C08K G02B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 97 21698 A (PPG INDUSTRIES INC.) 19. Juni 1997 siehe Ansprüche; Beispiele	1-28
A	WO 96 14596 A (PPG INDUSTRIES INC.) 17. Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1-28
P, A	WO 97 48762 A (PPG INDUSTRIES INC.) 24. Dezember 1997 siehe Ansprüche; Beispiele	1-28
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefüllt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
2. Februar 1999		11/02/1999
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Helps, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: 105 Aktenzeichen

PCT/DE 98/02820

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9721698 A	19-06-1997	US 5651923 A	29-07-1997
		AU 698170 B	29-10-1998
		AU 1288997 A	03-07-1997
WO 9614596 A	17-05-1996	US 5645767 A	08-07-1997
		AU 683189 B	30-10-1997
		AU 4102396 A	31-05-1996
		BR 9510330 A	02-06-1998
		CA 2204179 A	17-05-1996
		CN 1168725 A	24-12-1997
		EP 0792468 A	03-09-1997
		HU 77807 A	28-08-1998
		JP 10508031 T	04-08-1997
WO 9748762 A	24-12-1997	AU 3153597 A	07-01-1998